

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 c, 11/02

C 07 c, 3/02

A 61 k, 7/00

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.:

12 o, 19/01

30 h, 13/01

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

# Offenlegungsschrift 2 360 306

Aktenzeichen: P 23 60 306.7

Anmeldetag: 4. Dezember 1973

Offenlegungstag: 4. Juli 1974

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: 20. Dezember 1972

③3

Land: Japan

③1

Aktenzeichen: Sho47-127823

⑤4

Bezeichnung: Öl für kosmetische Zwecke

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Nichiyu Kagaku Co. Ltd., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG: Hegel, K. Th., Dr.; Dickel, K., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 2000 Hamburg

⑦2

Als Erfinder benannt: Yoshida, Moritoshi, Chofu, Tokio; Yamamoto, Takeshi, Yokohama; Nii, Sumito, Fujisawa; Kanagawa (Japan)

DI 2 360 306

DR. KARL TH. HEGEL · DIPL.-ING. KLAUS DICKEL

P A T E N T A N W Ä L T E

2360306

2000 Hamburg 50

Große Bergstraße 223

Postfach 500662

Telefon: (040) 396295

Telegramm-Adresse: Doellnerpatent

Unser Zeichen:

H 2249

Dr. He/St

Datum

3. Dezember 1973

Nichiyu Kagaku Co. Ltd.

15-10, 1-Chome, Uchikanda, Chiyoda-ku,

Tokyo / Japan

#### Öl für kosmetische Zwecke

Die Erfindung bezieht sich auf ein für kosmetische Zusammensetzung<sup>an</sup>geeignetes Öl. Es ist bekannt, daß Squalen aus gereinigtem Haifischöl als Grundstoff für die Herstellung von kosmetischen Mitteln geeignet ist. Die Verwendung von gereinigtem Haifischöl für kosmetische Zwecke ist jedoch deswegen ungünstig, weil es sich um ein Naturprodukt handelt, daher ist seine verfügbare Menge begrenzt und sein Preis sehr hoch.

Überdies hat Squalen den Nachteil, daß es in seiner Qualität nicht gleichmäßig ist. Es bestand daher seit langem die Aufgabe, ein synthetisches, kosmetisches Öl zu schaffen, daß in seinen Eigenschaften dem Squalen überlegen ist.

Das Hauptziel der Erfindung ist die Schaffung eines synthetischen Öls, das ausgezeichnete Eigenschaften hinsichtlich seiner Farblosigkeit, seiner Geruchslosigkeit, seiner Stabilität, seiner guten Aufnahme von der Haut, seiner Reizlosigkeit

409827/1073

keit gegenüber der Haut, seiner Beständigkeit gegenüber Wasser und seiner leichten Entfernbarekeit aufweist. Diese Eigenschaften sollen nach Möglichkeit denen von Squalen überlegen sein.

Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, daß sich durch polymerisieren von Isobutylen oder Abfallolefinen mit 4 Kohlenstoffatomen im Molekül unter Verwendung eines Katalysators, Entfernen des Niederpolymeren mit einem Molekulargewicht von etwa 250 als Anfangsfraction und des Hochpolymeren mit einem Molekulargewicht über etwa 600 als Rückstand durch Destillieren des erhaltenen Polymerisats und weitere Reinigung der erhaltenen Mittelfraction durch Hydrieren eine synthetische Verbindung gewonnen werden kann, deren Peroxydwert, deren Bromzahl, deren Carbonylwert und deren Säurezahl im wesentlichen 0 sind und die gleichzeitig eine Viskosität von 15 - 35 Zentistoks bei 37°C besitzt. Diese Verbindung ist farblos und geruchlos. Sie besitzt eine langandauernde Beständigkeit, wird von der Haut gut aufgenommen und besitzt ausgezeichnete Eigenschaften als kosmetisches Öl.

Flüssige Polymere von Olefinen mit 4 Kohlenstoffatomen im Molekül, die im folgenden kurz C 4 Polymere genannt werden, stellen ein flüssiges Polybuten dar, das in der Hauptsache aus Polyisobutylen und Polybutylen besteht und durch polymerisieren von Isobuten allein oder von C 4 Olefinen gewonnen wird, die Isobutylen, 1-buten, 2-buten und Butadien enthalten. Diese Flüssigkeiten werden durch Polymerisation bei - 30 bis + 60°C unter Verwendung sogenannter Friedelkraft-Katalysatoren wie Aluminiumtrichlorid oder Bortriflorid gewonnen.

Eine Polymerisationstemperatur von 20 - 50°C ist vorzuziehen, um C 4 Polymerisate mit einer Viskosität von 15 - 35 Zentistoks bei 37°C zu gewinnen.

Eine Ausführungsform des Verfahrens zur Reinigung des erhaltenen Produktes unter Gewinnung eines kosmetischen Öls mit geringen Verunreinigungen besteht in folgender Arbeitsweise :

1. Entfernen des nicht in Reaktion getretenen Gases, der niedermolekularen und hochmolekularen Verbindungen durch Destillation des erhaltenen Produktes unter vermindertem Druck,
2. Hydrieren,
3. Desodorisieren und Reinigen des gewonnenen Polymerisats durch Wasserdampfdestillation unter vermindertem Druck, Behandeln des Erzeugnisses mit Aktivkohle oder einer Lösungsmittlextraktion und weitere Entfernung der Carbonylverbindungen mit Hilfe von aktiviertem Ton, aktivierter Kieselsäure, aktiviertem Aluminiumoxyd oder Molekularsieben, falls erforderlich.

Diese Maßnahmen sollen im einzelnen wie folgt näher beschrieben werden :

1. Abtrennen des nicht in Reaktion getretenen Gases der leichten und hochmolekularen Verbindungen.

Das nicht in Reaktion getretene Gas und die leichte Fraktion mit einem Molekulargewicht unter 250 werden als Vorlauf abdestilliert. Die Hauptfraktion stellt das gewünschte Polymerisat dar, welches von dem Polymeren mit einem Molekulargewicht über 600 abgetrennt wird. Die Hauptfraktion stellt das Rohmaterial gemäß der Erfindung dar.

Die leichte Fraktion ist luftempfindlich und kann leicht zu riechenden Verbindungen wie Aldehyden, Ketonen und dergleichen oxidiert werden.

Die Oxidation an der Luft wird weiterhin in Gegenwart von Licht, Hitze und Wasser beschleunigt. Da die Carbonylverbindungen einen starken Geruch besitzen und die Qualität des gewünschten Produktes vermindern, soll diese leichte Fraktion durch Destillation soweit entfernt werden, daß sie durch gaschromatographische Verfahren nicht mehr nachweisbar ist.

## 2. Hydrierung

Das so erhaltene Produkt wird unter Verwendung eines Nickel- oder Palladiumkatalysators bei 150 bis 230°C unter einem Wasserstoffdruck von 15 - 25 atü hydriert.

## 3. Desodorierung

Das nach dem unter Abschnitt 2. beschriebenen Verfahren gewonnene ölige, flüssige C 4-Polymerisat wird durch Wasserdampfdestillation unter vermindertem Druck oder durch Behandeln mit Aktivkohle oder durch Anwendung einer Lösungsmittelextraktion desodoriert, um schlechtriachende Verunreinigungen zu entfernen. Bei der Wasserdampfdestillation ist es zu empfehlen, die Temperatur des Polymerisats unter 130°C zu halten, um das Produkt gegen eine Qualitätsverschlechterung zu schützen.

Das für kosmetische Zwecke geeignete Öl, wie es gemäß der Erfindung gewonnen wird, bleibt lange Zeit wasserhell und geruchlos. Es zeigt auf der Haut keinerlei Reizwirkung und weist beim Berühren ein angenehmes Gefühl auf. Es läßt sich ebenso gut oder noch besser als Squalan auf die Haut aufsprühen.

Es kann in üblicher Weise als Grundstoff für Reinigungsöl, für eine Lotion, für Lippenstifte, für Haarwasser, für

Salbenpräparate, Manikürmittel und dergleichen verwendet werden.

#### Bevorzugte Ausführungsform der Erfindung

##### Beispiel 1

100 Gewichtsteile C 4-Olefine, die durch Extraktion nach der Polymerisation von Butadien aus einer C 4-Fraktion erhalten sind, werden mit 0,2 Gewichtsteilen Aluminiumchlorid 4 Stunden lang in einem Reaktor auf 30°C erhitzt.

Die Fraktion mit einem Siedegebiet unter 120°C bei einem Druck von 1 - 2 mm Quecksilbersäule wird verworfen. Ebenso wird die Fraktion mit einem Siedebereich über 200°C bei 1 - 2 mm Druck Quecksilbersäule als Rückstand entfernt. 100 Gewichtsteile des so durch Destillation gewonnenen Produktes werden 6 Stunden bei einem Druck von 17 Atmosphären unter einer Temperatur von 160°C im Autoklaven unter Verwendung von 5 Gewichtsteilen Nickel, die auf einem Kieselsäureträger niedergeschlagen sind, hydriert. Nach der Hydrierung wird der Katalysator durch Filtration abgetrennt.

Die Bromzahl und der Peroxydwert des Produktes sind 0. Der Chlorgehalt beträgt 5 Teile pro Million. Das so erhaltene Erzeugnis wird 2 Stunden bei einem Druck von 2 mm Quecksilbersäule und einer Temperatur von 110 - 120°C durch Wasserdampfdestillation desodoriert.

Die Eigenschaften des Produktes, seine Viskosität, sein Peroxydwert, seine Bromzahl, sein Carbonylwert und seine Säurezahl ergeben sich aus Tabelle 1.

##### Beispiel 2

Gleiche Mengen von Äthanol und dem bei der Hydrierung erhal-

tenen Erzeugnis nach Beispiel 1 werden 1 Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Nach Abtrennung der Äthanol-schicht wird das übrige Äthanol durch Destillation abgetrieben und das Produkt desodoriert. Anstelle von Äthylalkohol können auch Methyläthylketon , Aceton, Methylalkohol für diesen Zweck verwendet werden.

Obwohl verschiedene Desodorisierungsverfahren als Beispiel hier angegeben sind, soll hierdurch der Schutzzumfang der Erfindung nicht begrenzt sein. Die Eigenschaften des Produkts, seine Viskosität, sein Peroxyd-wert, seine Bromzahl, sein Carbonyl-wert und seine Säurezahl sind aus Tabelle 1 ersichtlich. Ein Lagerungstest des Produkts ist aus Tabelle 2 ersichtlich.

Der Lagerungstest erfolgte durch Aufbewahren des Erzeugnisses in einem Bad bei 80° C. Während dieser Lagerung wurde der Peroxyd-wert, der Carbonyl-wert, die Säurezahl und der Geruch des Erzeugnisses geprüft.

Tabelle 1 - Eigenschaften des Produkts

Produkt Nr.	Durchschnittli. Molekulargewicht	Viskosität bei 37° C	Peroxyd-wert	Bromzahl	Carbonyl-wert	Säurezahl	Geruch
Beispiel 1	320	20 c st	0	0	0	0	keiner
Beispiel 2	333	20.5	0	0	0	0	keiner
Squalen	392	18	0	0	0	0	keiner

Tabelle 2 - Lagerungstest

Eigenschaften	Proben	<u>Lagerungsdauer in Stunden</u>				
		10	20	50	100	200
Peroxydwert	A	0.0	0.0	0.0	0.0	0.2
	B	0.0	0.0	0.0	0.01	0.2
	C	0.0	0.0	0.0	0.05	0.3
Carbonylwert	A	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1
	B	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1
	C	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1
Säurewert	A	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
	B	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
	C	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
Geruch	A	kei- ner	kei- ner	kei- ner	kei- ner	keiner
	B	kei- ner	kei- ner	kei- ner	kei- ner	keiner
	C	kei- ner	kei- ner	kei- ner	kei- ner	sehr schwach

A : Probe nach Beispiel 1

B : Probe nach Beispiel 2

C : Squalen

Anschließend wurden Versuche am tierischen und menschlichen Körper mit dem nach Beispiel 1 erhaltenen Produkt wie folgt durchgeführt :



## a) Hautreizung (Tierversuche)

Die Wirkung auf die Haut wurde nach 24 und 28 Stunden beobachtet, nachdem das Erzeugnis an 6 Kaninchen von 2 - 3 kg Gewicht angewendet worden war. Irgendeine Reizung in der Art eines Erythems, eines Eschars oder eines Ödems wurde weder an der unversehrten noch an der rasierten Haut des Kaninchens festgestellt.

## b) Hautreizung (Versuch am Menschen)

Als Ergebnis des sogenannten Patch-Tests, der durch unmittelbare Anwendung an 50 erwachsenen Männern und Frauen durchgeführt wurde, ergab sich durch Beurteilung mit bloßem Auge, wie in Tabelle 3 angegeben, daß der Einfluß des Produkts auf die menschliche Haut negativ war.

Tabelle 3 - Primäre Hautreizung

<u>Probe</u>	<u>Tierversuch</u>	<u>Versuch am Menschen</u>
1. Produkt gemäß der Erfindung	0.00	0/50
2. Squalen	0.00	0/50
3. nicht gereinigtes Polymerisat	0.62	1/50

Die Versuche über die innere Giftigkeit an Mäusen lieferten folgende Ergebnisse :

Giftigkeit ( $LD_{50}$ )      68,9 g/kg

Die Ergebnisse der Augenreizung an Kaninchen war<sup>en</sup> negativ.

Wie oben erwähnt, sind die gemäß der Erfindung gewonnenen, gereinigten C 4-Polymerisate den ungereinigten Produkten hinsichtlich der Hautreizung, der Augenreizung, des Gefühls und der Giftigkeit erheblich überlegen.

#### Vergleichsbeispiel 1

Ein Lagerungstest für Squalen ist aus Tabelle 2 ersichtlich. Die Eigenschaften sind in den Tabellen 1 und 3 angegeben und die C 4-Polymerisate gemäß der Erfindung sind Squalen als Öl für kosmetische Zwecke gleichwertig.

Anwendungen des Öls gemäß der Erfindung für kosmetische Produkte sind aus den folgenden Beispielen ersichtlich :

#### Beispiel 3 - Cold-Cremmassen

Die nach Beispiel 1 erhaltenen C 4-Polymerisate werden mit den unten angegebenen Chemikalien zur Herstellung von Cold-Crem gemischt.

<u>Bestandteile</u>	<u>Gewichts-%</u>
Produkt gemäß der Erfindung	12.0
flüssiges Paraffin 70	20.0
Bienenwachs	12.0
Cetylalkohol	6.0
Lanolin	4.5
Isopropylmyristat	5.0
Glycerynmonostearat	3.0
Polyoxyäthylensorbitanmonooleat	3.0
Propylenglycol	3.9
Kaliumhydroxid	0.1
Wasser	30.0
Perfum & Methylparaben <i>benzoylhydroxy benzoat</i>	0.5

-10- 16

Ein derart hergestellter Coldcrem ist dem durch Mischen der gleichen Chemikalien mit Squalen anstelle von C 4-Polymerisaten überlegen. Der Cold-Crem ist farblos, geruchlos, besitzt eine gute Beständigkeit, gute Hautverträglichkeit, weist bei Berührung eine angenehme Empfindung auf und läßt sich gut verteilen.

#### Beispiel 4 - Hygienische Cremmasse

Flüssige C 4-Polymerisate, wie sie in Beispiel 1 beschrieben sind, und die folgenden Chemikalien werden zur Herstellung eines hygienischen Creams gemischt.

<u>Bestandteil</u>	<u>Gewichts-%</u>
Produkt gemäß der Erfindung	10.0
Stearinsäure	10.0
Isostearinsäure	5.0
Lanolin	2.5
Stearylalkohol	5.0
Glycerinmonostearat	3.0
Polyoxyäthylensorbitanmonopalmitat	3.0
Glycerin	2.0
Triäthanolamin	1.0
Wasser	58.0
Parfum und Konservierungsmittel	0.5

Der so erhaltene hygienische Crem ist einem solchen überlegen, der durch Vermischen der gleichen Chemikalien mit Squalen anstelle von C 4-Polymerisaten erhalten wird. Er besitzt die gleichen kennzeichnenden Eigenschaften wie das Produkt gemäß Beispiel 3.

Beispiel 5 - Lotionmischung

Flüssige C 4-Polymerisate entsprechend Beispiel 1 werden mit den folgenden Chemikalien zur Herstellung einer Körperlotion gemischt.

<u>Bestandteil</u>	<u>Gewichts-%</u>
Produkt gemäß der Erfindung	14.0
<del>Raffinierte Mandelsäure</del> <del>Skilire</del> ) sämtliche Produkte der	2.0
<del>Polyäthylenglykolester</del> <del>Volpo 3</del> ) Firma Croda Premier Ltd.,	3.0
<del>Glycerinmonostearat</del> <del>Polycholester</del> ) Yorkshire, England	1.0
Glycerin	4.0
Wasser	76.0

Die so erhaltene Körperlotion ist gegenüber einer solchen überlegen, die durch Mischen der gleichen Chemikalien unter Verwendung von Squalen anstelle von C 4-Polymerisaten erhalten worden ist.

Beispiel 6 - Lippenstiftmasse

Flüssige C 4-Polymerisate gemäß Beispiel 1 werden mit folgenden Chemikalien zur Herstellung einer Lippenstiftmasse gemischt.

<u>Bestandteile</u>	<u>Gewichts-%</u>
Produkt gemäß der Erfindung	5.0
Bienenwachs	13.0
Mikrowachs (ein Produkt der Firma Kilgore Refining & Co.)	3.0
Gaswachs	2.0
Carnaubawachs	2.0
Lanolin	5.0
hydriertes Baumwollsaamenöl	5.0
Rizinusöl	40.0
Isostearylalkohol	12.0
Propylenglycolmonoricinolat	6.0
Pigmente und Parfum	7.0

Die so erhaltene Lippenstiftmasse ist einer solchen überlegen, die unter Verwendung der gleichen Chemikalien, aber mit Hilfe von Squalen, anstelle der erfindungsgemäßen C 4-Polymerisate gewonnen ist.

P a t e n t a n s p r ü c h e

- ①. Kosmetisches Öl, dadurch gekennzeichnet, daß es in folgender Weise hergestellt ist :
- 1) Polymerisieren von Isobutylen allein oder Abfallolefinen mit 4 Kohlenstoffatomen im Molekül enthaltend 1-buten, 2-buten, Butadien, Isobutylen und dergleichen unter Verwendung eines Katalysators,
  - 2) Destillieren des erhaltenen Erzeugnisses unter vermindertem Druck zur Entfernung des nicht in Reaktion getretenen Gases der niedermolekularen und hochmolekularen Verbindung,
  - 3) Hydrieren des erhaltenen Produkts,
  - 4) Wasserdampfdestillation des erhaltenen Erzeugnisses, um es zu desodorisieren.
2. Kosmetisches Öl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Desodorisierung durch Lösungsmittlextraktion erfolgt.
3. Kosmetisches Öl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Desodorisierung mit aktiver Kohle erfolgt.
4. Kosmetisches Öl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die hochmolekularen und niedermolekularen Verbindungen aus dem Polymerisationsprodukt von Isobutylen oder C 4-Abfallolefinen entfernt werden, wobei ein Produkt mit einer Viskosität von etwa 15 - 35 Zentistoks bei 37° C erhalten wird, dessen Peroxydwert, dessen Carbonylzahl und dessen Säurezahl im wesentlichen 0 sind.
5. Kosmetisches Öl nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Molekulargewicht des entfernten hochmolekularen Produkts über 600 und das Molekulargewicht des niedrigmolekularen entfernten Produkts unter 250 liegt.